

PAT-NO: JP404056309A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04056309 A  
TITLE: MANUFACTURE OF ETCHED FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

PUBN-DATE: February 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
MOCHIZUKI, TAKASHI.

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
NICHICON CORP N/A

APPL-NO: JP02167485

APPL-DATE: June 26, 1990

INT-CL H01G009/04 , C22C021/00 , C23C008/10 , H01S003/225 ,  
(IPC): H01S003/00

US-CL-CURRENT: 361/509

ABSTRACT:

PURPOSE: To make possible a reduction in the rating of a working voltage and a miniaturization by a method wherein an Al foil of 99.95% purity or higher performed an etching treatment chemically or electrochemically goes through chemical cleaning, pure water cleaning and drying processes and thereafter, is irradiated with an excimer laser beam under an oxygen atmosphere.

CONSTITUTION: An Al foil of 99.98% high purity is subjected to etching treatment with an electrolyte containing a hydrochloric acid as its main component, a chemical cleaning is performed in a sulphuric acid delute solution and after a pure water cleaning is sufficiently performed, the Al foil is dried for three minutes at 250°C. Immediately after that, a short-wavelength excimer laser beam is radiated. This

pretreatment film is depend on the atomic excitation of oxygen and Al using the excimer **laser** beam and even if there is not water content at all and even at a temperature lower than normal temperature, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film is rapidly formed. Even if the strength of the film and a time are changed, the film is quite the same one in quality, an adjustment of the thickness of the formed film can be easily conducted according to a change in the strength and a change in time and an increase in an electrostatic capacity is recognized even in a low voltage.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-56309

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)2月24日  
H 01 G 9/04 3 0 4 H 7924-5E  
C 22 C 21/00 8928-4K  
C 23 C 8/10 8116-4K  
H 01 S 3/225  
// H 01 S 3/00 B 7630-4M  
8934-4M H 01 S 3/223 E  
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ用エッチング箔の製造方法

⑯ 特 願 平2-167485

⑰ 出 願 平2(1990)6月26日

⑱ 発 明 者 望 月 隆 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番  
地の4 上原ビル3階 ニチコン株式会社内

⑲ 出 願 人 ニチコン株式会社 京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番  
地の4 上原ビル3階

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

電解コンデンサ用エッチング箔の製造方法

### 2. 特許請求の範囲

化学的もしくは電気化学的にエッチング処理を施した純度 99.95% 以上のアルミニウム箔をケミカル洗浄、純水洗浄、乾燥工程を経た後に、酸素雰囲気下においてエキシマレーザーを照射することを特徴とする電解コンデンサ用エッチング箔の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は電解コンデンサ用陽極材料、主として100V以下の低圧用エッチング箔の製造方法に関するものである。

従来の技術

電解コンデンサ用アルミニウムエッチング箔を化成する前に、熱水によるボイルもしくは大気雰囲気中での焼鈍などによって生ずる非陽極酸化皮膜を生成させておくと、化成電気量の減少、静電

容量の増大が図れることは従来より知られている。しかしながら、従来行われてきた方法のすべては、化成電圧が低い場合には良好な結果が得られず、比較的高い化成電圧のみに対し有効であった。また、化成前処理(エッチング後処理)として低い化成電圧に対し有効に作用する目的で珪酸ソーダーなどの珪酸アルカリ溶液の浸漬処理など提案されているが、高い電圧に比べ、まだその効果は少ない。

発明が解決しようとする課題

従来、化成前処理膜の生成にあたり、純水によるボイルなどによって生ずる疑似ペーマイト皮膜は非常に厚く生成するため、低い化成電圧では逆効果であった。また、焼鈍皮膜も熱水によって生ずる皮膜ほど厚くはならないが、その生成挙動が微妙で効果を得るためには、高温で充分焼鈍する必要があり、結果として比較的高い化成電圧から効果が出てくることになる。珪酸ソーダーなどによる浸漬、乾燥処理では、皮膜生成の成長を押さえる働きのあるものの、ある程度以上の化成電圧

にしか適応できず、また皮膜中に珪酸根などの侵入により皮膜耐圧の低下、漏れ電流増大などの悪影響をもたらすことがある。

#### 課題を解決するための手段

本発明は以上のような点に鑑み、薄くて安定した化成前処理膜を製作するために、各種検討を行った結果、見出したものである。そして、エッチングを行った直後（ケミカル洗浄、純水洗浄、乾燥工程の後）に短波長のエキシマレーザーを照射すれば、薄くて安定した化成前処理膜が得られることが判った。すなわち、化学的もしくは電気化学的にエッチング処理を施した純度99.95%以上のアルミニウム箔をケミカル洗浄、純水洗浄、乾燥工程を経た後に、酸素雰囲気下においてエキシマレーザーを照射することを特徴とする電解コンデンサ用エッチング箔の製造方法である。この場合レーザー源ガスとしてArF(193nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)、XeF(351nm)などが良好であるが、短波長になる程、短時間の処理ですむことになる。

また、エキシマレーザー照射時の雰囲気として

大気中程度で充分であるが、強制的に酸素を送り込んで酸素雰囲気中で処理すれば、より短時間で安定した皮膜が得られる。

さらに検討を行った結果、処理されるエッチング箔の温度を変えることにより、任意の化成電圧に適した前処理皮膜のコントロールが可能となった。

#### 作用

アルミニウムの複合酸化皮膜を生成させるためには、陽極酸化を行う前に非酸化皮膜が存在していることが必要であり、その効果は陽極酸化過程での無定形皮膜から $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 皮膜への転移に基づいている。従って、本質的には無定形皮膜 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への転移が起こり易い前処理皮膜の質、およびその生成の厚みである。従来のベースは、前処理皮膜は水和反応によるものか加熱処理によるものか原則的には限られており、皮膜の質そのものを変えることは不可能であった。今回検討した前処理皮膜はエキシマレーザーによる酸素およびアルミの原子励起に基づくものであり、水

分は全くなくともまた常温以下の温度でも、すみやかに $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する。

また強度、時間が変化しても質的には全く同じであり、生成される皮膜厚み調整は強度変化、時間変化によって容易に調整できるものである。

#### 実施例

99.98%の高純度アルミニウム箔を塩酸を主体とする電解液でエッチング処理を行い、硫酸希薄溶液中にてケミカル洗浄を行い、充分純水洗浄を行った後250℃で3分間乾燥を行った。

その後、ただちに次の処理を行った。

試料A：ArF(193nm)レーザーを3分間照射

試料B：KrF(248nm)レーザーを3分間照射

試料C：比較用（従来例）として550℃5分大気中で焼鈍処理を行う。以上のように処理したアルミニウム箔をアジピン酸アンモニウム溶液にて化成を行った。

化成電圧として10V、20V、40V、60V、80V、100Vの6種類作成した。上記試料の静電容量増加率(%)を調査した。その結果を第1表に示す。

第1表

	試料記号	10V	20V	40V	60V	80V	100V
本発明例	A	21%	25%	30%	33%	35%	34%
"	B	32%	36%	39%	38%	39%	37%
従来例	C	-15%	-3%	1%	15%	31%	28%

#### 発明の効果

第1表に示すように、エキシマレーザーを照射したアルミニウム箔は低い電圧においても静電容量の増加が認められ、このことは極めて使用電圧の低い定格のアルミ電解コンデンサを特に小型化できることを意味し、工業的かつ実用的に大なるものである。

特許出願人

ニチコン株式会社